

## Process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins

**A69**

Patent Number: ☐ US4336360

Publication date: 1982-06-22

Inventor(s): GIANNINI UMBERTO; CASSATA ANTONIO; LONGI PAOLO; MAZZOCCHI ROMANO

Applicant(s):: MONTEDISON SPA

Requested Patent: ☐ DE2230672 ←

Application Number: US19800117789 19800201

Priority Number(s): IT19710026275 19710625

IPC Classification: C08F4/02 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00, C08F4/02B

Equivalents: AR192799, ☐ AT327540B, AT547572, AU4384972, AU471393, ☐ BE785332, ☐ BE785333, ☐ BE785334, BG26815, CA1002693, CA1002694, CA1002695, CS175433, ☐ DD98289, ☐ DE2230728, ☐ DE2230752, ☐ DK141781B, DK141781C, ☐ ES404230, ☐ FI54488B, ☐ FI54488C, ☐ FR2143346, ☐ FR2143347, ☐ FR2143348, ☐ GB1387888, ☐ GB1387889, ☐ GB1387890, HU166276, IL39747, JP1518740C, JP52036153B, JP52039431B, JP53023871B, JP57119903, JP62028963B, NL160285B, NL160286B, NL160286C, NL160287B, ☐ NL7208556, ☐ NL7208558, ☐ NL7208567, RO62447, ☐ SE440508, SU403193, TR17593, YU166672, ZA7204335

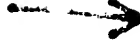
### Abstract

There is disclosed a process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins or mixtures thereof with ethylene, conducted in the presence of highly active and stereospecific new catalysts. The catalysts are obtained from the reaction of a particular Al-alkyl compound which is at least in part in the form of a complex and/or a substitution reaction product with an ester of an oxygenated organic or inorganic acid, with a supported component characterized by having surface area exceeding certain values or showing a particular X-rays spectrum, and obtained by contacting a Ti halogenated compound, preferably in the form of a complex with an electron-donor compound, with a support comprising a Mg or Mn bihalide in an activated condition. In the catalysts the ratio between the Ti compound, expressed in Ti g-atoms, and the g moles of the ester and the electron-donor compound, when present, is lower than 0.3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

00A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(61)

Int. Cl.:

110-00  
C 08 f, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(62)

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/02

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

## Offenlegungsschrift 2 230 672

Aktenzeichen: P 22 30 672.5

Anmeldetag: 23. Juni 1972

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 25. Juni 1971

(33)

Land: Italien

(31)

Aktenzeichen: 26275 A-71

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Montecatini Edison S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Vtr: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer,  
Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W.,  
Dipl.-Chem.Dr.-Ing.; Fues, J.F.,  
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat.; Kreisler, A.  
von, Dipl.-Chem.; Keller, C., Dipl.-  
Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing., Pat-  
Anwälte, 5000 Köln u. 6232 Bad Soden

(72)

Als Erfinder benannt: Giannini, Umberto; Casseta, Antonio; Longi, Paolo;  
Mazzocchi, Romano; Mailand (Italien)

geändert: s. 1971.-Bl. v. 20.5.76

DT 2230672

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. P. WIRTH · DIPL.-ING. G. DANNENBERG  
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GÜDEL

6 FRANKFURT AM MAIN  
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

U 1556/I

Montecatini Edison S.p.A.  
Mailand/Italien

---

Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen unter Verwendung neuer Katalysatoren; sie betrifft insbesondere die Polymerisation von Propylen zu kristallinem Polypropylen, das einen hohen Prozentsatz an isotaktischem Polymerisat enthält. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren eignen sich nicht nur für die stereoreguläre Polymerisation von Propylen, sondern auch für die stereoreguläre Polymerisation von Buten-1, n-Penten-1, 4-Methyl-penten-1, 3-Methyl-penten-1 und ähnlichen  $\alpha$ -Olefinen. Sie eignen sich ferner für die Herstellung von überwiegend isotaktischem Polypropylen mit verbesserten Bruchfestigkeitseigenschaften bei tiefen Temperaturen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart von niedrigeren Prozentsätzen an Äthylen. Das Äthylen kann während oder am Ende der Propylenpolymerisation zugegeben werden. Das Polymerisat enthält im allgemeinen 1 bis 15 Gew.-% polymerisiertes Äthyl n.

Eine spezielle Eigenschaft der neuen Katalysatoren ist ihre hohe Aktivität in Verbindung mit einer bemerkenswerten Stereospezifität. Aufgrund dieser Eigenschaft und insbesondere aufgrund der Tatsache, daß ihre Aktivität durch die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator während des Polymerisationsverfahrens nicht merklich verringert wird, ist es mit diesen neuen Katalysatoren möglich, die zur Entfernung der Katalysatorrückstände aus den Polymerisaten bisher erforderlichen umständlichen Verfahren zu vermeiden oder mindestens beträchtlich zu vereinfachen.

Es ist bereits ein Verfahren zur selektiven Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen zu überwiegend kristallinen isotaktischen oder zu überwiegend amorphen ataktischen Polymerisaten unter Verwendung bestimmter, auf Träger aufgebrachtter Katalysatoren vorgeschlagen worden. Unter den vorgeschlagenen verschiedenen Katalysatortypen haben sich diejenigen als zur Herstellung von überwiegend isotaktischen Poly- $\alpha$ -olefinen am besten geeignet erwiesen, die aus Aluminiumtrialkylen und Titanchloriden in Form eines Komplexes mit geeigneten Äthern oder Aminen hergestellt und auf wasserfreies Magnesiumchlorid (oder Mischungen von  $MgCl_2$  mit Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen) als Träger aufgebracht worden sind. Im Falle der Polymerisation von Propylen ist es möglich, unter Verwendung der oben genannten, aus Ti-Komplexen mit Diaminen hergestellten Katalysatorsysteme und beim Arbeiten in Gegenwart von geeigneten Mengen an inerten Lösungsmitteln, kristallines Polypropylen herzustellen, das höchstens 65 bis 70% isotaktisches Polymerisat enthält.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es durch Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen in Gegenwart der nachfolgend definierten Katalysatoren möglich ist, in hohen Ausbeuten Polymerisate herzustellen, deren isotaktischer Gehalt beträchtlich höher ist als derjenige

von Polymerisaten, die mit den bereits vorgeschlagenen Katalysatoren erhältlich sind, die aus dem gleichen Ti-Komplex, wie er in den erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendet wird, hergestellt worden sind. Diese Ergebnisse waren umso unerwarteter und überraschender, wenn man bedenkt, daß Katalysatoren, die sich von repräsentativen Vertretern der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren nur dadurch unterscheiden, daß bei ihrer Herstellung keine Mg- oder Mn-Dihalogenide verwendet werden sind, nur eine geringe oder keine Aktivität aufweisen.

Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich um das Produkt der Umsetzung zwischen

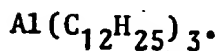
- a) dem Additions- und/oder Substitutionsreaktionsprodukt einer Elektronendonoverbindung (oder Lewis-Base) aus der Gruppe der Ester von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren mit einer Al-Trialkylverbindung oder mit einer zwei oder mehrere durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom miteinander verbundene Al-Atome enthaltenden Al-Alkylverbindung, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die in gebundener (kombinierter) Form mit dem Ester vorliegende aluminiumorganische Verbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,05 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorliegt, und
- b) dem Reaktionsprodukt, das beim Kontakt einer halogenierten Verbindung des bivalenten, trivalenten oder tetravalenten Titans, vorzugsweise in Form einer Additionsverbindung mit einer Elektronendonoverbindung, mit einem Träger gebildet wird, der besteht aus oder enthält ein wasserfreies Dihalogenid von Mg- oder Mn, wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr

als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  haben, oder wobei die Komponent (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die Menge der darin enthaltenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, weniger als 0,3 g-Atom pro Mol der Gesamtmenge der in gebundener (kombinierter Form) in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonoverbindung beträgt.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Additions- oder Substitutionsreaktionsprodukt" der Elektronendonoverbindung, wie sie unter (a) angegeben ist, mit der Al-Alkylverbindung ist ein Produkt zu verstehen, das hergestellt ist oder besteht aus einem Komplex der Elektronendonoverbindung mit der Al-Alkylverbindung. Zur Herstellung der Komponente (a) der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren kann jede beliebige Elektronendonoverbindung der Klasse der Ester der sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren verwendet werden. Beispiele für verwendbare Ester sind die Ester von aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Mono- und Polycarbonsäuren, die Ester von Ketoalkoxy- oder Aminosäuren, die Ester von anorganischen Säuren, wie Kohlensäure,\*Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure. Spezifische Beispiele für derartige Verbindungen sind Äthylbenzoat, Methylbenzoat, Äthyl-p-methoxybenzoat, Äthyl-p-n-butylbenzoat, Äthyl-p-chlorbenzoat, Äthyl-p-n-butoxybenzoat, Isobutylbenzoat, Äthyl-p-methylbenzoat, Äthylacetat, Äthylpropionat, Äthyl- $\alpha$ -naphthoat, Äthylcyclohexanoat, Äthylpivalat, Äthyl-N,N-diäthylcarbammat, Diäthylcarbonat, Diäthylsulfat, Dimethylmaleat und Äthylbenzolsulfonat. Die besten Ergebnisse sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch im Hinblick auf die Spezifität des Katalysators werden mit Estern der aromatischen Säuren, wie z. B. Äthylbenzoat, Äthyl-p-methoxybenzoat und Äthyl- $\alpha$ -naphthoat, erhalten. Das bevorzugte Molverhältnis von Ester zu aluminiumorganischer Verbindung in der Komponente (a) beträgt weniger als 1, im allgemeinen liegt es innerhalb des Bereiches von 0,3 bis 0,5.

\*Phosphorige Säure,

Für die Herstellung der Komponent (a) sind die folgenden Al-Trialkylverbindungen besonders gut geeignet:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{nC}_3\text{H}_7)_3$  und  $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ . Beispiele für andere Al-Trialkyle sind folgende:  $\text{Al}(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{(CH}_2)_2-\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Al}(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{(CH}_2)_3-\text{CH}_3)_3$  und



Die metallorganischen Verbindungen, <sup>die</sup> zwei oder mehrere durch ein O- oder N-Atom miteinander verbundene Al-Atome enthalten, werden hergestellt durch Umsetzung einer Al-Trialkylverbindung mit Wasser, Ammoniak oder einem primären Amin nach an sich bekannten Verfahren. Beispiele für solche Verbindungen sind:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Komponente (a) des Katalysators kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Die bevorzugte Methode besteht darin, daß man den Ester mit der aluminiumorganischen Verbindung in einem geeigneten Molverhältnis umsetzt, bevor man ihn mit der Komponente (b) kontaktiert. Das Ausgangs-Molverhältnis von Ester zu aluminiumorganischer Verbindung variiert im allgemeinen von 0,05 bis 1. Eine andere geeignete Methode zur Herstellung der Komponente (a), die gleichzeitig die Herstellung des Mg- und Mn-Halogenids in einer für die Herstellung erfindungsgemäß verwendeter Katalysatoren geeigneten aktiven Form ermöglicht, besteht darin, daß man eine Additionsverbindung zwischen dem Mg- oder Mn-Halogenid und einem Ester einer sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säure mit einer Al-Trialkylverbindung umsetzt, wobei diese in einer solchen Menge verwendet wird, daß das Molverhältnis von Al-Trialkyl zu dem Ester mehr als 1 beträgt. Gemäß einer anderen Methode wird die Komponente (a) in situ hergestellt durch Umsetzung der Al-Trialkylverbindung mit der Komponente (b) und anschließende Zugabe des Esters in der zur Bildung der Komponente (a) geeigneten Menge.



Bei den Elektronendonoverbindungen, die zur Herstellung der Komponente (b) verwendet werden können, kann es sich um den gleichen Ester handeln, wie er bereits bei der Herstellung der Komponente (a) angegeben worden ist, oder es kann sich um eine davon verschiedene Verbindung handeln. Auch in diesem Falle kann zur Herstellung der Komponente (b) jede beliebige Elektronendonoverbindung verwendet werden, die mit der halogenierten Ti-Verbindung Komplexe bilden kann. Beispiele für verwendbare Elektronendonoverbindungen sind: N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, Veratrol, Äthylbenzoat, Aceton, 2,5-Hexandion, Dimethylmaleat, Dimethylmalonat, Tetrahydrofurfurylmethyläther, Nitrobenzol, Diäthylcarbonat, Acetophenon, 1,2,4-Trimethylpiperazin, und Äthylacetat. Die Diamine und die Ester von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren haben sich als besonders geeignet erwiesen sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch im Hinblick auf die Stereospezifität des Katalysators.

Bei der Ti-Verbindung, die verwendet werden kann, kann es sich um irgendeine halogenierte Verbindung des bivalenten, trivalenten und tetravalenten Titans handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind:  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiJ}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ ,  $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ti}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3]_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{Cl}_3$ ,  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{TiCl}_6$ ,  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2 \cdot \text{Ti}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{TiBr}_4$ ,  $\text{TiCl}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_3$ .

Die Katalysatorkomponente (b) kann ebenfalls nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Eine dieser Methoden, die auch die bevorzugte Methode ist, besteht darin, daß man das Mg- oder Mn-Halogenid, das in einer voraktivierten Form vorliegen kann, mit der vorher mit der Base in einen Komplex überführten Ti-Verbindung kontaktiert und den Kontakt unter solchen Bedingungen durchführt, unter denen das erhaltene Produkt eine spezifische Oberflächengröße von mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  hat und/oder sein Röntgenspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für die

normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenid charakteristisch sind. Dies kann beispielsweise durch trockenes Mahlen des Trägers in Gegenwart der Ti-Verbindung erzielt werden. Gute Ergebnisse werden auch durch einfaches Mischen der Ti-Verbindung mit voraktivierten Mg- oder Mn-Dihalogeniden mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  erhalten. Gemäß einer anderen Methode, die auch die Bildung des Ti-Komplexes mit einem Ester "in situ" erlaubt, besteht darin, daß man den zur Bildung der Komponente (a) geeigneten Ester entweder vor oder nach der Zugabe des Al-Alkyls zu der vorher auf einen Träger aufgetragenen Ti-Verbindung zugibt. Beispiele für Ti-Additionsverbindungen sind folgende:

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ;  $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ;  
 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  und  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Die Menge der auf dem Träger vorhandenen Ti-Verbindungen liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, ausgedrückt als Ti-Metall. Die Menge der in dem Katalysator vorhandenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, beträgt weniger als 0,3 g-Atom pro Mol der Gesamtmenge der in kombinierter (gebundener) Form in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonoverbindung, vorzugsweise beträgt die Menge weniger als 0,1 g-Atom und sie liegt insbesondere zwischen 0,05 und 0,005 g-Atom. Das Al/Ti-Molverhältnis liegt im allgemeinen zwischen 10 und 1000.

Bei dem Mg- und Mn-Dihalogenid in der aktiven Form handelt es sich um Dihalogenide mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  und/oder um Dihalogenide, deren Röntgenpulverspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für normale, nicht-aktivierte Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind. Die Mg- und Mn-Dihalogenide in der aktiven Form können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Eine geeignete Methode

besteht darin, daß man die Halogenide in Alkoholen, Äthern oder anderen organischen Lösungsmitteln löst und danach den größeren Anteil des Lösungsmittels durch schnelles Verdampfen entfernt und anschließend die Entfernung unter vermindertem Druck und bei Temperaturen, die im allgemeinen oberhalb  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $150$  und  $500^{\circ}\text{C}$  liegen, vervollständigt. Aktivierte Formen von Mg- und Mn-Halogeniden können auch durch sehr feines Mahlen und im allgemeinen nach jedem anderen physikalischen Verfahren erhalten werden, bei dem die Partikel des Trägers Reibungs- und/oder Scherkräften ausgesetzt sind. Eine andere Methode besteht darin, daß man ein hydratisiertes Mg- oder Mn-Halogenid mit einer Al-Trialkylverbindung, insbesondere Al-Triisobutyl, in einem Molverhältnis von Al-Trialkyl zu in dem Metallhalogenid vorhandenem  $\text{H}_2\text{O}$  von  $\geq 2$  umsetzt. Die bevorzugte Methode zur Aktivierung des Mg- und Mn-Halogenids besteht darin, daß man das nicht-aktivierte Mg- oder Mn-Halogenid mahlt, was in an sich bekannter Weise durchgeführt wird. Das Mahlen wird vorzugsweise in einer Kugelmühle in trockenem Zustand in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt. Den Mg- oder Mn-Halogeniden können wasserfreie Verbindungen von Elementen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente zugesetzt werden, ohne daß sich dadurch die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich verringert, dies hat jedoch den Vorteil, daß die negativen Effekte der hohen Chloridgehalte auf das Polymerisat vermindert oder sogar ausgeschaltet werden können. Um irgendeine wesentliche Änderung der Katalysatoraktivität zu vermeiden, dürfen die oben genannten wasserfreien Verbindungen von Elementen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente mit den Mg- und Mn-Halogeniden praktisch nicht reagieren. Typische Beispiele für solche Verbindungen, die verwendet werden können, sind folgende:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Die Menge dieser Substanzen, die dem wasserfreien Mg- und Mn-Halogenid einverleibt werden können, ohne die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich zu ändern, können innerhalb eines breiten Bereiches variiert werden, der von 30 bis 90 Gew.-% reicht. Wie bereits angegeben, beträgt die spezifische Oberflächengröße des Trägers, der besteht aus oder enthält das aktivierte wasserfreie Dihalogenid von Mg und Mn, mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Gute Ergebnisse werden mit einer spezifischen Oberflächengröße erhalten, die innerhalb des Bereiches von 20 bis  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt.

Es wurde nun gefunden, und dies stellt einen anderen Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, daß die Polymerisation von Propylen in flüssiger Phase im wesentlichen in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt werden kann, ohne daß dadurch der Isotaktizitätsindex des erhaltenen Polymerisats wesentlich herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis ist überraschend, da beim Arbeiten nach dem weiter oben erwähnten, bereits vorgeschlagenen Verfahren die Stereospezifität des dabei verwendeten Katalysators merklich herabgesetzt wird, wenn die Polymerisation in flüssigem Propylen durchgeführt wird. Die Verwendung von flüssigem Propylen erlaubt andererseits im Hinblick darauf, daß das Verfahren in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt wird, eine beträchtliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was zu einem höheren stündlichen Durchsatz der Polymerisationsreaktoren führt.

Die Bedingungen, unter denen die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine unter Verwendung der neuen Katalysatoren durchgeführt wird, sind an sich bekannt. Die Polymerisation wird bei Temperaturen innerhalb des Bereiches von  $-80$  bis  $+150$ , vorzugsweise von  $40$  bis  $100^\circ\text{C}$ , durchgeführt, wobei man mit Partialdrucken der  $\alpha$ -Olefine arbeitet, die oberhalb Atmosphärendruck liegen. Die Polymerisation kann in flüssiger Phase in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten

Verdünnungsmittels oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bei den  $\alpha$ -Olefinen handelt es sich im allgemeinen um Olefine der Formel  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche  $\alpha$ -Olefine sind Propylen, Buten-1, 4-Methyl-penten-1. Wie oben angegeben, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Polymerisieren von Mischungen von  $\alpha$ -Olefinen mit kleineren Mengenanteilen an Äthylen angewendet werden.

Beispiele für inerte Verdünnungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie n-Hexan, n-Heptan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol. Die Regulierung des Molekulargewichtes des Polymerisats während der Polymerisation wird in an sich bekannter Weise durchgeführt, wobei man beispielsweise in Gegenwart von Alkylhalogeniden, zink- oder cadmiumorganometallischen Verbindungen oder Wasserstoff arbeitet. Wie bereits erwähnt, führt die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu keiner merklichen Verringerung der Aktivität und/oder Stereospezifität der Katalysatoren.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die darin angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht, die Eigenviskosität (inherent viscosity) des Polymerisats  $[\eta]_{\text{in}}$  wurde unter Verwendung von Konzentrationen von 0,25 g Polymerisat in 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel bei 135°C in Tetralin gemessen.

#### Beispiel 1

11,777 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,7924 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wurden in einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle (Länge 100 mm, Durchmesser 50 mm), die

550 g Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 9,5 mm enthalten, gemahlen. Die spezifische Oberflächengröße des gemahlten Produktes betrug  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . 0,7697 g der so gemahlten Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 0,993 Gew.-%) wurden in einer Lösung suspendiert, die vorher bei Raumtemperatur und 10 Minuten langem Beibehalten dieser Temperatur aus 0,82 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,316 g Äthylbenzoat in  $50 \text{ cm}^3$  wasserfreiem und entlüftetem n-Heptan hergestellt worden war, und die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen mit einem Magnetrührer versehenen, auf eine Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 900 g wasserfreies Propylen enthaltenden 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Das Rühren wurde nach 6 Stunden gestoppt, das nicht-polymerisierte Propylen wurde entfernt und aus dem Autoklaven wurde ein weißes pulverförmiges Produkt gewonnen, das nach dem Trocknen 228 g wog, das entspricht einer Ausbeute von 30 000 g Polymerisat pro Gramm verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 93,5%, die Eigenviskosität (inherent viscosity) des rohen Polymerisats betrug  $5,08 \text{ dl/g}$ .

### Beispiel 2

8,86 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,699 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOC}_2\text{H}_5$  wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Die spezifische Oberflächengröße des gemahlten Produktes betrug  $32 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Röntgenspektrum des Produktes zeigte eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien, die für  $\text{MgCl}_2$  charakteristisch sind. 0,1507 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,03 Gew.-%) wurden in einer Lösung suspendiert, die vorher bei Raumtemperatur und 5-minütiges Halten bei Raumtemperatur aus 0,655 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,252 g Äthylbenzoat in  $50 \text{ cm}^3$  wasserfreiem n-Heptan hergestellt worden war, und die so erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen mit einem Magnet-

rührer versehenen, auf eine Temperatur von  $65^{\circ}\text{C}$  erhitzten und 500 g wasserfreies Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 6 Stunden wurde das Rühren gestoppt, das nicht-polymerisierte Propylen wurde entfernt und aus dem Autoklaven wurde ein weißes pulverförmiges Produkt gewonnen, das nach dem Trocknen 112 g wog, das entspricht einer Ausbeute von 72 300 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 92,2%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,68 dl/g.

### Beispiel 3

9,51 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,74 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Veratrol wurden in einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 angegeben gemahlen. Bei Verwendung von 124,7 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man 70 g Polypropylen, entsprechend einer Ausbeute von 53 000 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 74%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,42 dl/g.

### Beispiel 4

10,1 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,62 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Tetrahydrofurfurylmethyläther wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 196,5 g der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man 70 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 37 600 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 77,3%. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,9 dl/g.

Beispiel 5

9,62 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,65 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COCH}_3$  wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 135,3 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man 33 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 24 400 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 84,7%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,82 dl/g.

Beispiel 6

9,33 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,65 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 169 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man 88 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 51 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 86,3%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,7 dl/g.

Beispiel 7

8,95 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,67 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Dimethylmaleat wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 147,4 mg der so erhaltenen Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man 34 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 23 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 85,2%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,18 dl/g.



Beispiel 8

9,59 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,67 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Nitrobenzol wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 196,8 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5 Stunden 64 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 32 500 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 85,4%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,72 dl/g.

Beispiel 9

10,66 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,69 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Diäthylcarbonat wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 164,6 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5 Stunden 222 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 142 200 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 82,6%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,54 dl/g.

Beispiel 10

10,57 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,45 g  $\text{TiCl}_4$  wurden unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemeinsam gemahlen. 131,4 mg der so erhaltenen Mischung wurden in 50 cm<sup>3</sup> n-Heptan suspendiert und in die so erhaltene Suspension wurden nacheinander 0,655 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,252 g Äthylbenzoat eingeführt. Nach 5 Minuten wurde die so hergestellte Heptansuspension unter einem Druck von trockenem Argon in einen auf eine Temperatur von 65°C erhitzten und 500 g wasserfreies Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 6 Stunden wurde das Rühren gestoppt und

auf die in Beispiel 12 beschriebene Weise wurden 80 g Polymerisat von der Mischung abgetrennt, das entspricht einer Ausbeute von 59 300 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 82,1%, die Eigenviskosität des Rohpolymerisats betrug 3,72 dl/g.

#### Beispiel 11

Das Beispiel 10 wurde wiederholt, wobei diesmal 160,9 mg des Produktes verwendet wurden, das durch gemeinsames Vermahlen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{TiCl}_4$  erhalten worden war und wobei die Reihenfolge der Zugabe von Aluminiumtriäthyl und Äthylbenzoat umgekehrt wurde. Auf diese Weise wurden 74 g Polymerisat erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 44 600 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 83%, die Eigenviskosität des Rohpolymerisats betrug 3,32 dl/g.

#### Beispiel 12

4,99 g wasserfreies  $\text{MgBr}_2$  und 0,40 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden zusammen unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemahlen. Unter Verwendung von 144 mg der so erhaltenen Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Polymerisation 178 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 118 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 82%. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,88 dl/g.

#### Beispiel 13

30 g wasserfreies  $\text{MnCl}_2$  wurden in 100 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Äthanol gelöst. Durch schnelles Abdampfen des Alkohols und anschließendes Trocknen bei 300°C unter einem verminderten Druck von 0,1 mm Hg erhielt man ein Pulver mit einer spezifischen Oberflächengröße von

22 m<sup>2</sup>/g. 7,96 g des so erhaltenen Produktes und 0,685 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gemeinsam 40 Stunden lang gemahlen. Bei Verwendung von 170,3 mg des so hergestellten Produktes zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Polymerisation 64 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 33 500 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 74,3%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,5 dl/g.

#### Beispiel 14

8,47 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 1,37 g Äthylbenzoat wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Danach wurden 1,188 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  in die Mühle eingeführt und weitere 16 Stunden lang gemahlen. Das Röntgenspektrum des gemahlenen Produktes zeigte eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenspektrum von  $\text{MgCl}_2$  charakteristisch sind. 0,4116 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,05 Gew.-%) wurden in einer Lösung von 0,82 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,241 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem n-Heptan suspendiert. Die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen mit einem Magnetprüher versehenen, auf eine Temperatur von 65°C erhitzten und 900 g wasserfreies Propylen enthaltenden 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 315 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 73 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 85,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,7 dl/g.

Beispiel 15

4,2 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 3,23 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,63 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemeinsam gemahlen. Das Röntgenspektrum des gemahlten Produktes wies eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien von  $\text{MgCl}_2$  auf. Bei Verwendung von 172,9 mg der so hergestellten Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,1 Gew.-%) zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5 Stunden 232 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 122 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 87,4%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,86 dl/g.

Beispiel 16

8,75 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,76 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Dimethylphthalat wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 16 Stunden lang in einer Glasmühle wie in Beispiel 1 beschrieben gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 155,8 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5 Stunden 58 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 37 100 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 87,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,5 dl/g.

Beispiel 17

9,35 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,67 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden wie in Beispiel 1 beschrieben gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 139,2 mg der so hergestellten Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen

erhielt man nach 5-stündiger Reaktion 154 g Polym risat, das entspricht in r Ausbeute von 96 800 g/g Ti. Die Extrakti n mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 85,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,94 dl/g.

#### Beispiel 18

10,38 g wasserfreies  $MgCl_2$  und 0,75 g des 1:1-Molkomplexes zwischen  $TiCl_4$  und Diäthylmalonat wurden wie in Beispiel 1 beschrieben gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 0,5756 g der so erhaltenen Mischung zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Polymerisation 243 g Polypropylen, das entspricht einer Ausbeute von 47 500 g/g Ti. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan belief sich auf 75%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,64 dl/g.

#### Beispiel 19

4,94 g wasserfreies  $MgCl_2$ , 4,57 g wasserfreies  $CaSO_4$  und 0,92 g des Komplexes  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$  wurden in einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 127,3 mg der so hergestellten Mischung (mit einem Titangehalt von 1,25 Gew.-%) zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Reaktion 314 g Polypropylen, entsprechend einer Ausbeute von 197 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 80%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,4 dl/g.

#### Beispiel 20

3,82 g wasserfreies  $MgCl_2$ , 3,68 g wasserfreies  $CaCO_3$  und 0,80 g des Komplexes  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$  wurden in einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang, unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen

gungen gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 166,9 mg d r so hergestellten Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,37 Gew.-%) zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Polymerisation 244 g Polypropylen, das entspricht einer Ausbeute von 106 500 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 83,8%.

#### Beispiel 21

2,90 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 4 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,73 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden in einer Stickstoffatmosphäre 40 Stunden lang unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemeinsam gemahlen. Bei Verwendung von 137,2 mg der so hergestellten Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 1,36 Gew.-%) zum Polymerisieren von Propylen unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen erhielt man nach 5-stündiger Polymerisation 76 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 40 800 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 78,8%.

#### Beispiel 22

9,52 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,42 g  $\text{TiCl}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wurden in einer Stickstoffatmosphäre 64 Stunden lang unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen gemeinsam gemahlen. 0,366 g der so hergestellten Mischung (mit einem Ti-Gehalt von 0,89%) wurden in einer Lösung von 0,82 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,264 g Äthylbenzoat in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem und entlüftetem n-Heptan suspendiert. Die dabei erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen auf eine Temperatur von 65°C erhitzten und 310 g wasserfreies Propylen enthaltenden 1-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 98 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 30 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 70,5%.

Beispiel 23

11,777 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,7924 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{-N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N(CH}_3)_2$  wurden wie in Beispiel 1 angegeben gemeinsam gemahlen. 0,2256 g der so erhaltenen Mischung (mit einem Titangehalt von 0,993 Gew.-%) wurden in einer Lösung von 0,655 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,252 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  in  $50 \text{ cm}^3$  wasserfreiem n-Heptan suspendiert. Die so erhaltene Mischung wurde in einen mit einem Rührer versehenen und 330 g 4-Methyl-penten-1 enthaltenden 1-Liter-Glaskolben eingeführt. Das Ganze wurde gerührt und 8 Stunden lang auf eine Temperatur von  $54^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Polymerisation wurde dann gestoppt und es wurden 26 g Polymerisat erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 11 520 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem Äthyläther ergab einen Rückstand von 80%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,85 dl/g.

Beispiel 24

Der Komplex  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-COOC}_2\text{H}_5$  wurde bei  $40^\circ\text{C}$  20 Stunden lang mit einem Überschuß an  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gelöst in n-Heptan, umgesetzt, das unlösliche Produkt wurde abfiltriert, in einer Lösung von  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erneut suspendiert, filtriert und mit n-Heptan gründlich gewaschen und getrocknet. 1,0955 g des so erhaltenen Produktes wurden in  $15 \text{ cm}^3$  Toluol, das 0,1113 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  enthielt, suspendiert. Diese Mischung wurde 16 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt, danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. 0,45 g des so erhaltenen Produktes (mit 1,23 Gew.-% Ti) wurden für die Polymerisation von Propylen verwendet. Dabei wurden 180 g Polymerisat erhalten,

Beispi 1 25

8,38 g einer Mischung von 4,19 g wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  und 4,19 g wasserfreiem  $\text{B}_2\text{O}_3$ , gemahlen in einer Kugelmühle, und 2,34 g des Molkomplexes  $\text{TiCl}_4$ -Äthylbenzoat wurden in einer Stickstoffatmosphäre 110 Stunden lang gemeinsam gemahlen. 0,1164 g der so hergestellten Mischung mit einem Ti-Gehalt von 3,08 Gew.-% wurden in einer Lösung von 0,82 g Al-Triäthyl und 0,489 g p-Methoxyäthylbenzoat in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem und entlüftetem n-Heptan suspendiert und die so erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen mit einem Magnetrührer versehenen, auf 65°C erhitzten und 850 g wasserfreies Propylen und 2 l Wasserstoff, gemessen bei Normalbedingungen, enthaltenden 3-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation wurde das nicht-polymerisierte Propylen abgetrennt und man erhielt ein weißes pulverförmiges Produkt, das nach dem Trocknen 415 g wog, entsprechend einer Ausbeute von 115 000 g Polymerisat/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 89,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,09 dl/g.

Beispiele 26 bis 55

In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse von einigen Beispielen der Polymerisation von Propylen angegeben, die unter den in Beispiel 2 angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde, wobei jedoch das mit dem Al-Triäthyl komplex verbundene Äthylbenzoat durch Äthyl-p-methoxybenzoat und das mit  $\text{TiCl}_4$  komplex gebundene Äthylbenzoat durch die in der folgenden Tabelle I angegebenen Elektromendononverbindungen ersetzt wurde. Die Polymerisationszeit betrug 5 Stunden.



T a b e l l e I

Bei- spiel	MgCl <sub>2</sub> (g)	In den 1:1-Mol- komplexen mit TiCl <sub>4</sub> verwendete Elektro- nendonorverbindung	Ti in Gew.-% (a)	Auf einen Träger auf- gebrachte Katalysa- torkompo- nente (b) (g)	Molver- hältnis p-Meth- oxybenzo- at/Al	Ausbeute (g Poly- merisat/ g Ti)	Rückstand in siedend- em n-Heptan (%)	n <sub>D</sub> (dl/g)
26	11,06	0,826 g Äthylbenzoat	0,995	0,1286	0,39	53100	91,2	4,54
27	10,65	0,81 g Methyl-o-toluat	1,01	0,1210	0,35	114500	89,7	4,22
28	8,54	0,89 g t.-Butyl-p-anisat	1,43	0,1309	0,39	46500	89,5	4,2
29	10,49	0,70 g Äthyl-p-toluat	0,88	0,1204	0,39	94400	90,8	4,68
30	5,96	0,55 g Cumarin	1,20	0,1190	0,39	117000	88,0	3,62
31	9,83	0,68 g Äthyl-p-anisat	0,835	0,1214	0,40	127000	89,8	4,54
32	12,60	0,89 g Äthylcinnamat	0,86	0,1554	0,39	113500	88,6	4,10
33	14,93	0,42 g Äthyl-NN-di- äthylaminoacetat	0,45	0,3443	0,39	58000	90,0	4,2
34	10,92	0,81 g Äthyl-2-furoat	1,04	0,1417	0,39	102100	89,1	4,06
35	8,89	0,40 g γ-Butyrolacton	0,75	0,1330	0,39	50000	89,4	3,72
36	8,49	0,58 g t.-Butylpivalat	1,06	0,1408	0,39	22100	90,0	4,48
37	9,30	0,66 g Äthylpivalat	1,02	0,1431	0,39	118500	89,8	4,32
38	11,45	0,84 g ε-Caprolactam	1,07	0,1540	0,39	44800	91,1	4,28
39	12,40	1,03 g Phthalid	1,10	0,1118	0,39	56900	88,2	3,68
40	9,77	1,03 g Äthyl-p-ani- sat (c)	0,81	0,1233	0,39	181000	89,0	4,42

Tabelle I (Fortsetzung)

41	9,71	1,19 g	2-Äthoxy-äthyl-p-anisat	1,28	0,1110	0,39	40000	91,2	4,80
42	11,54	0,83 g	Äthyl-p-butoxybenzoat	0,805	0,2281	0,39	99500	89,5	4,52
43	9,98	0,88 g	Äthyl-3,5-dimethylbenzoat	1,08	0,1528	0,39	103000	89,8	4,53
44	10,59	0,79 g	Äthyl-p-isopropoxybenzoat	0,88	0,1515	0,39	68500	88,6	4,26
45	9,16	0,73 g	Äthyl-p-t-butylbenzoat	0,91	0,1285	0,39	119700	89,0	4,56
46	9,83	1,01 g	Äthyl-p-phenylbenzoat	1,09	0,1510	0,39	66000	91,3	4,61
47	11,52	0,9 g	Methyl-p-anisat	1,00	0,1690	0,39	69500	90,5	4,32
48	9,2	0,84 g	Äthyl-p-acetoxybenzoat	0,93	0,1270	0,39	62700	89,2	4,11
49	8,50	0,74 g	Triphenylphosphin	0,975	0,1750	0,39	51600	89,8	4,53
50	11,48	0,85 g	N,N-Diäthyl-p-anisamid	0,91	0,1289	0,39	35000	90,3	4,20
51	8,90	0,82 g	Phosphoroxchlorid	1,23	0,1160	0,39	117000	87,5	4,06
52	10,28	0,58 g	Oxathian	0,89	0,2361	0,39	59500	85,7	3,98
53	11,73	0,87 g	Isochinolin	0,975	0,1189	0,39	50000	89,4	4,32
54	9,16	0,83 g	2-Äthoxyäthyl-pivalat	1,04	0,1012	0,39	46700	89,4	4,78
55	8,82	0,96 g	Diphenylsulfon	1,15	0,1431	0,39	50000	89,3	4,27

(a) b stimmt durch Analyse

(b) 16 Stunden lang gemahlen

(c) 48 Stunden lang gemahlen; 1:2-Molkomplex  $\text{TiCl}_4$ -Äthyl-p-methoxybenzoat

Beispiel 56

11,8704 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,28 ml  $\text{TiCl}_4$  wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,2043 g der so erhaltenen Mischung, die 0,99% Titan enthält, wurden in einer Lösung von 0,82 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,489 g Äthyl-p-methoxybenzoat in 50 ml n-Heptan suspendiert und die erhaltene Suspension wurde unter einem Argondruck in einen auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 930 g Propylen enthaltenden 3-Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation wurden 200 g Polymerisat isoliert, das entspricht einer Ausbeute von 99000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 84,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,14 dl/g.

Beispiel 57

4,6515 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 4,6734 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , bei  $450^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet, und 2,5196 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden 120 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,0508 g der so erhaltenen Mischung (die 2,99 Gew.-% Titan enthielt) wurden in einer Lösung suspendiert, die vorher durch 10-minütige Umsetzung von 0,665 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,430 g Äthyl- $\alpha$ -naphthoat in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war, und die erhaltene Suspension wurde in einen auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 2 l Wasserstoff und 50 g Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 52 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 34 500 g Polymerisat/ g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 85,3%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 1,83 dl/g.

Beispiel 58

Das Beispiel 57 wurde wiederholt, wobei diesmal 0,0499 g des Katalysators verwendet wurden, der durch gemeinsames Vermahlen von

$\text{MgCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  erhalten worden war, und wobei das Äthyl- $\alpha$ -naphthoat durch 0,314 g Äthyl-p-methylbenzoat ersetzt wurde. Man erhielt 85 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 57 000 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 85%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,75 dl/g.

#### Beispiel 59

4,277 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$ , 4,3553 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ , getrocknet im Vakuum bei  $450^\circ\text{C}$ , und 2,2718 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden 110 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,0673 g des so erhaltenen Produktes (das 2,72 Gew.-% Titan enthielt) wurden in einer Lösung suspendiert, die durch 10-minütige Umsetzung von 0,80 g der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und 0,105 g Äthyl-p-methoxybenzoat in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war, und die erhaltene Suspension wurde in einen auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 1,3 l Wasserstoff und 500 g Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 117 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 64 000 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 88%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,62 dl/g.

#### Beispiel 60

11,0652 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,826 g des Komplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,3168 g des so erhaltenen Produktes (das 0,995 Gew.-% Titan enthielt) wurden in einer Lösung suspendiert, die durch Umsetzung von 0,695 g  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  und 0,1673 g Äthylbenzoat in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war, und die erhaltene Suspension wurde in einen auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 890 g Propylen enthaltenden 3-Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation

erhielt man 250 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 79 000 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 87,5%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,94 dl/g.

#### Beispiel 61

9,1156 g einer Mischung zu gleichen Teilen von wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ , getrocknet im Vakuum bei  $450^\circ\text{C}$ , die vorher 120 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen worden war, wurden mit 2,0345 g des 1:1-Molkomplexes  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen in einer Stickstoffatmosphäre 110 Stunden lang gemeinsam gemahlen. 0,054 g des so erhaltenen Produktes (das 3 Gew.-% Titan enthielt) wurden in einer Lösung suspendiert, die vorher durch 5-minütiges Umsetzen von 0,665 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,177g Äthylpropionat in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war, und die erhaltene Suspension wurde in einen auf  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 2 l Wasserstoff und 500g Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven eingespritzt. Nach 5 Stunden wurde die Polymerisation gestoppt und es wurden 23 g Polymerisat abgetrennt, entsprechend einer Ausbeute von 14 200 g Polymerisat/g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 65%, die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 1,74 dl/g.

#### Beispiele 62 bis 71

In der folgenden Tabelle II sind einige Beispiele der Propylenpolymerisation angegeben, die unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt wurde, wobei das Äthylbenzoat aber durch die in der folgenden Tabelle angegebenen Elektronendonoverbindungen ersetzt wurde.

T a b e l l e II

Bei- spiel	MgCl <sub>2</sub> (g)	In den 1:1-Molkomplexen mit TiCl <sub>4</sub> verwendete Elektronendonverbindung	Ti in Gew.-% (a)	Auf einen Träger aufgebraachte Katalysatorkomponente (b) (g)
62	7,5	0,65 g Äthylcyclohexanoat	1,1	0,1
63	9,68	1,04 g Äthyl-β-naphthoat	1,26	0,1203
64	10,49	0,70 g Äthyl-p-methylbenzoat	0,88	0,1686
65	8,75	0,65 g sec.-Butyl-p-methoxy- benzoat	0,89	0,0831
66	11,39	0,82 g Äthyl-p-methoxybenzoat	0,87	0,1985
67	11,54	0,83 g Äthyl-p-n-butoxybenzoat	0,805	0,1766
68	9,30	0,66 g Äthylpivalat	1,02	0,0938
69	10,08	1,23 g Äthyl-o-methylbenzoat (c)	1,42	0,1753
70	8,13	1,11 g Isobutylbenzoat (c)	1,14	0,1580
71	8,38	0,74 g Äthyl-o-chlorbenzoat	0,95	0,1439

(a) bestimmt durch Analyse

(b) 16 Stunden lang gemahlen

(c) Molverhältnis TiCl<sub>4</sub>:Elektronendonverbindung = 1:2

T a b e l l e II (Fortsetzung)

B i- spiel	Mit AlX <sub>3</sub> komplex verbundene Elektronendonorverbindung	B/Al-Mol- verhältnis	Ausbeute (g Polymerisat/ g Ti)	Rückstand in siedem- dem n-Heptan (%)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (dl/g)
62	Äthylcyclohexanoat	0,5	139000	75	
63	Äthyl-β-naphthoat	0,35	59300	89,7	4,27
64	Äthyl-p-methylbenzoat	0,33	152600	85,5	3,62
65	sec.-Butyl-p-methoxybenzoat	0,80	135300	85	2,98
66	Dibutyl-1,3-dioxolan-4,5- dicarboxylat	0,40	177000	80,1	3,97
67	Äthyl-p-n-butoxybenzoat	0,40	173300	86,2	4,14
68	Äthylpivalat	0,40	320000	55	
69	Äthyl-o-methylbenzoat	0,30	83000	87,1	3,78
70	Isobutylbenzoat	0,30	97200	85	3,76
71	Äthyl-o-chlorbenzoat	0,30	60800	89,7	3,97

2230672

Beispiel 72

9,6 g wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  und 0,405 g  $\text{TiCl}_4$  wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,1307 g des so erhaltenen Produktes wurden in einer Lösung von 0,665 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und 0,272 g Äthyl-N,N-diäthylcarbammat in  $50 \text{ cm}^3$  n-Heptan suspendiert. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur hergestellt und 10 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten. Die so erhaltene Suspension wurde unter einem Druck von trockenem Argon in einen mit einem Rührer versehenen, auf eine Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  erhitzten und 500 g Propylen enthaltenden 2-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 225 g Polymerisat, das entspricht einer Ausbeute von 173 000 g/g Ti. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 60%.

Beispiel 73

Eine Mischung von 1:1 Gew.-Teilen aus 50 Stunden lang in einer Vibrationsmühle bis zu einer spezifischen Oberflächengröße von  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  gemahlenem wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  und im Vakuum bei  $450^\circ\text{C}$  getrocknetem  $\text{B}_2\text{O}_3$  wurde in einer Vibrationsmühle 24 Stunden lang zusammen mit dem Komplex  $\text{TiCl}_4$ -Äthylbenzoat gemahlen, der in einer solchen Menge verwendet wurde, die einem Ti-Metallgehalt in dem gemahlenen Produkt von 3 Gew.-% entsprach. Die spezifische Oberflächengröße des gemahlenen Produktes betrug  $2,8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das Röntgenspektrum des gemahlenen Produktes zeigte eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien, die für normales, nicht-aktiviertes  $\text{MgCl}_2$  charakteristisch sind. 0,5 g des so erhaltenen Produktes wurden in einer Lösung von 12 g  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in  $500 \text{ cm}^3$  wasserfreiem n-Heptan suspendiert, die Äthyl-p-methoxybenzoat in einer Menge entsprechend einem Volumenverhältnis zu dem Al-Triäthyl von 0,41 bis 1 enthielt.



Die Suspension wurde in einen mit einem Rührer versehenen, auf 65°C erhitzten und 10 kg Propylen und 5 l Wasserstoff, gemessen bei Normalbedingungen, enthaltenden 30-Liter-Autoklaven aus rostfreiem Stahl eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation betrug die Ausbeute an Polypropylen 192 000 g/g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 90%.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen der Formel  $\text{CH}=\text{CHR}$ , in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und von Mischungen der  $\alpha$ -Olefine mit Äthylen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, der erhalten wird aus
- a) dem Additionsreaktionsprodukt einer Elektronendonorverbindung (oder Lewis-Base) aus der Gruppe der Ester von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren mit einer Al-Trialkylverbindung oder mit einer zwei oder mehrere über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom miteinander verbundene Al-Atome enthaltenden Al-Alkylverbindung, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die in einer gebundenen (kombinierten) Form mit dem Ester vorhandene Al-Alkylverbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,05 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorliegt, und
  - b) dem Produkt, das aus dem Kontakt einer halogenierten Verbindung von bivalentem, trivalentem oder tetravalentem Ti mit einem Träger resultiert, der besteht aus oder enthält ein wasserfreies Dihalogenid von Mg oder Mn, wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr als  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  haben, oder wobei die Komponente (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der nor-

malen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die Menge der darin enthaltenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, weniger als 0,3 g-Atom pro Mol der Gesamtmenge der in einer kombinierten (gebundenen) Form in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonoverbindung beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) des Katalysators aus einer Al-Trialkylverbindung und einem Ester einer sauerstoffhaltigen organischen oder anorganischen Säure erhalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der in kombinierter (gebundener) Form mit dem Ester in der Komponente (a) des Katalysators vorhandenen Al-Trialkylverbindung innerhalb des Bereiches von 0,3 bis 0,5 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Trialkylverbindung liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Katalysatorkomponente (b) verwendete Ti-Verbindung eine Additionsreaktionsverbindung mit einer Elektronendonoverbindung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Ti-Verbindung eine Additionsverbindung mit einer Elektronendonoverbindung aus der Gruppe eines Diamins und eines Esters einer sauerstoffhaltigen organischen oder anorganischen Säure ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beide Komponenten (a) und (b) des Katalysators aus einem Ester einer

aromatischen Säure erhalten werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester aus der Gruppe der Äthylbenzoatester unter Äthylbenzoat und Äthyl-p-methoxybenzoat ausgewählt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Träger verwendeten wasserfreien Mg- und Mn-Dihalogenide mit einer wasserfreien Verbindung von Metallen der Gruppen I bis IV des Periodischen Systems der Elemente, die mit den wasserfreien Mg- oder Mn-Dihalogeniden praktisch nicht reagiert, gemischt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Katalysator vorhandene Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, 1 bis 10 Gew.-% ausmacht.
10. Verfahren zur Polymerisation von Propylen, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 polymerisiert wird.
11. Verfahren zur Polymerisation von Propylen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in flüssiger Phase im wesentlichen in Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator durchgeführt wird.
13. Von Katalysatorrückständen nicht gereinigtes Polypropylen, wie es nach den Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12 erhältlich ist.